



Attorney Docket: 225MU/50233  
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HEINRICH WALTER  
Serial No.: 09/915,765 Group Art Unit: 1741  
Filed: JULY 27, 2001 Examiner: (To Be Assigned)  
Title: PROCESS AND APPARATUS FOR CHROMIZING AN INNER  
SURFACE OF A COMPONENT

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

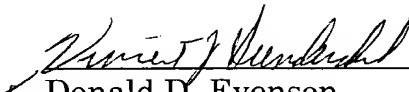
Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. **100 36 620.1**,  
filed in **Germany** on **July 27, 2000**, is hereby requested and the right of priority  
under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original  
foreign application.

Respectfully submitted,

April 12, 2002

  
\_\_\_\_\_  
Donald D. Evenson  
For Registration No. 26,160

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844  
DDE:alw

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



RECEIVED  
APR 15 2002  
TC 1700

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 36 620.1

**Anmeldetag:** 27. Juli 2000

**Anmelder/Inhaber:** MTU Aero Engines GmbH,  
München/DE

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zum Chromieren einer  
inneren Oberfläche eines Bauteils

**IPC:** C 23 C 10/12

**Bemerkung:** Die Anmelderin firmierte bei Einreichung dieser  
Patentanmeldung unter der Bezeichnung:  
MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION  
MÜNCHEN GMBH

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. August 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Brand

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Chromieren einer inneren Oberfläche eines Bauteils, gekennzeichnet durch die Schritte:  
5 Bereitstellen eines Gemisches (4) aus Chrom-Granulat und einem Aktivator, Erwärmen des Gemisches (4) auf eine Temperatur, dass sich ein im wesentlichen gasförmiges  $\text{CrCl}$  umfassendes Beschichtungsgas bildet, Ableiten des Beschichtungsgases und  
10 Beaufschlagen der inneren Oberfläche (3) des Bauteils (1) mit dem Beschichtungsgas unter Bildung einer chromhaltigen Diffusionsschicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch (4) mit etwa 99 Gew.-% Chrom-Granulat und etwa 1 Gew.-% Aktivator bereitgestellt wird.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivator  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{HCl}$  bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch (4) auf eine Temperatur von etwa 1200  
20 °C erwärmt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Ableiten des Beschichtungsgases und Beaufschlagen der inneren Oberfläche (3) des Bauteils (1) automatisch unter Schwerkraftwirkung erfolgt.  
25
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Durchführung in einer inerten Umgebung.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Bauteil (1) eine hohle Turbinenschaufel bereitgestellt wird.  
30

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 25  $\mu\text{m}$  gebildet wird.

5

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsschicht mit einem Chromgehalt im Bereich von 17 % bis 20 % gebildet wird.

- 10 10. Vorrichtung zum Chromieren einer inneren Oberfläche eines Bauteils, mit einem Behälter (5) zur Aufnahme eines Gemisches (4) aus Chrom-Granulat und einem Aktivator, an dessen Boden (6) wenigstens ein Auslaß (7) für ein Beschichtungsgas (8) vorgesehen ist; und einer Einrichtung zum Halten des Bauteils (1) so, dass der Auslaß des Behälters (5) im Bereich der inneren Oberfläche (3) des Bauteils (1) positioniert ist, wobei die Vorrichtung in einer beheizbaren Retorte (14) zum Erwärmen des im Behälter (5) befindlichen Gemisches (4) auf eine Temperatur, dass sich ein im wesentlichen  $\text{CrCl}$  umfassendes Beschichtungsgas bildet, anordbar ist.
- 15

- 20 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Boden (6) zum Auslaß (7) hin schräg abfallend verläuft.

12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Boden (6) trichterförmig ausgebildet ist und zum Auslaß (7) hin abfällt.

25

13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Form des Auslasses (7) an die Form eines die innere Oberfläche (3) aufweisenden Hohlraums (2) des Bauteils (1) angepasst ist.

- 30 14. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung in einer Retorte (14) mit einer Gaszufuhr- und eine Gasabfuhreinrichtung (10 bzw. 11) zur Schaffung einer inerten Umgebung anordbar ist.

15. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, gekennzeichnet durch eine Zufuhrleitung (10) in den Behälter (5) für einen pulverförmigen oder gasförmigen Aktivator.

5

16. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vielzahl von Vorrichtungen in der Retorte (14) anordbar sind.

## Verfahren und Vorrichtung zum Chromieren einer inneren Oberfläche eines Bauteils

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Chromieren einer inneren Oberfläche, insbesondere eines Hohlraums, eines metallischen Bauteils.

Metallische Bauteile, wie Turbinenschaufeln von stationären Gasturbinen oder Flugtriebwerken, können zur Einsparung von Gewicht oder zur Kühlung hohl ausgebildet sein und weisen einen Hohlraum mit innerer Oberfläche auf. Bei Turbinenschaufeln muß die innere Oberfläche wegen der Gefahr der Korrosion oder Sulfidation durch Schwefel chromiert werden.

Es ist ein sog. Pulverpackverfahren zum Chromieren der inneren Oberfläche des Hohlraums von Turbinenschaufeln bekannt, bei dem eine Pulvermischung aus  $Al_2O_3$ , Chrom und einem Aktivator, wie  $NH_4Cl$ , in den Hohlraum gefüllt wird. Beim Erwärmen der Pulvermischung unter Zufuhr von Wasserstoff scheidet sich Chrom unter Bildung einer chromhaltigen Diffusionsschicht ab. Als Nachteil erweist sich bei diesem Verfahren das Einbringen und Entfernen der Pulvermischung aus dem Hohlraum. Beim Einbringen ist die für die Bildung einer geschlossenen Diffusionsschicht erforderliche, vollständige Bedeckung der inneren Oberfläche des Hohlraums insbesondere bei komplizierten Geometrien oder scharfen Kanten problematisch. Nach dem Verfahren läßt sich die sog. Pulverpackung nur schwer rückstandsfrei aus den Hohlräumen entfernen. Häufig setzen sich Pulverreste an der inneren Oberfläche des Hohlraums fest.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, bei dem die zu beschichtende innere Oberfläche nicht mit einem das Beschichtungsgas bildenden Pulver in Kontakt gebracht werden muß. Des weiteren soll eine Vorrichtung zum Chromieren einer inneren Oberfläche eines Bauteils geschaffen werden.

Im Hinblick auf das Verfahren ist die Lösung erfindungsgemäß gekennzeichnet, durch die Schritte:

Bereitstellen eines Gemisches aus Chrom-Granulat und einem Aktivator,  
Erwärmen des Gemisches auf eine Temperatur, dass sich ein im wesentlichen gas-  
förmiges CrCl umfassendes Beschichtungsgas bildet,  
Ableiten des Beschichtungsgases und

- 5 Beaufschlagen der inneren Oberfläche des Bauteils mit dem Beschichtungsgas unter  
Bildung einer chromhaltigen Diffusionsschicht.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass die Beschichtung der inneren Oberflä-  
che des Hohlraums in der Gasphase erfolgt und so sowohl zu Beginn des Verfahrens  
10 das Einbringen einer Pulvermischung in den Hohlraum als auch nach Durchführung  
der Beschichtung das Entfernen der Pulverpackung entfällt. Zudem können sich kei-  
ne Rückstände von Pulverresten an der beschichteten Oberfläche des Hohlraums  
festsetzen. Das im wesentlichen aus Granulat, z.B. mit einer Partikelgröße von 5 - 20  
mm, bestehende Gemisch läßt sich schneller und wirtschaftlicher verarbeiten als ein  
15 Pulvergemisch aus einem Spenderpulver und einem Füllpulver zur Verhinderung des  
Sinterns. Das Granulat führt zu keinem Verstopfen, welches das Ableiten des Be-  
schichtungsgases behindern könnte. Zudem wird das Granulat sukzessive abgebaut  
und muß nicht nach jedem Beschichtungsverfahren, wie ein Pulver, ausgetauscht  
werden.

20

Das Gemisch kann mit etwa 99 Gew.-% Chrom-Granulat und etwa 1 Gew.-% Aktivator  
bereitgestellt werden, wobei als Aktivator z.B. pulvriges NH.Cl bereitgestellt werden  
kann.

- 25 Zur Bildung des Beschichtungsgases kann das Gemisch auf eine Temperatur von  
etwa 1200 °C erwärmt werden.

Das Ableiten des Beschichtungsgases aus dem Behälter und das Beaufschlagen der  
zu beschichtenden inneren Oberfläche des Bauteils kann automatisch unter Schwer-  
30 kraftwirkung erfolgen, weil das im wesentlichen CrCl umfassende Beschichtungsgas  
eine höhere Dichte bzw. Wichte als die Gase der Umgebung, wie das inerte Gas,  
aufweist. Durch das Erwärmen wird somit kontinuierlich Beschichtungsgas erzeugt,

ohne dass weitere Maßnahmen zur Erzeugung oder Beeinflussung der Strömung erforderlich sind.

Das Verfahren kann in einer inerten Umgebung durchgeführt werden, wobei dazu  
5 z.B. Ar zur Spülung eingesetzt wird.

Als Bauteil kann eine hohle Turbinenschaufel bereitgestellt werden, deren Hohlraum zur Einsparung von Gewicht oder zur Kühlung dient und dessen Oberfläche gegen Korrosion und/oder Sulfidation geschützt werden muss. Letzteres tritt insbesondere  
10 bei hohlen, ungekühlten Gasturbinenbauteilen auf.

Um einen sicheren Schutz gegen Korrosion und Sulfidation zu gewährleisten, wird die Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 25 µm und einem Chromgehalt im Bereich von 17 % bis 20 % gebildet.  
15

Die Lösung ist des weiteren erfindungsgemäß gekennzeichnet durch eine Vorrichtung mit einem Behälter zur Aufnahme eines Gemisches aus Chrom-Granulat und einem Aktivator, wie pulveriges  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in dessen Boden wenigstens ein Auslaß für ein Beschichtungsgas vorgesehen ist; und einer Einrichtung zum Halten des Bauteils so,  
20 dass der Auslaß des Behälters im Bereich der inneren Oberfläche des Bauteils positioniert ist, wobei die Vorrichtung in einer beheizbaren Retorte zum Erwärmen des im Behälter befindlichen Gemisches auf eine Temperatur, dass sich ein im wesentlichen  $\text{CrCl}$  umfassendes Beschichtungsgas bildet, anordbar ist.

25 Um ein vorteilhaftes Ableiten des Beschichtungsgases zu gewährleisten, kann der Boden des Behälters zum Auslass hin schräg abfallend verlaufen oder z.B. auch trichterförmig ausgebildet sein.

Des weiteren kann die Form des Auslasses an die Form eines die innere Oberfläche aufweisenden Hohlraums des Bauteils angepasst sein, um ein vollständiges und verlustfreies Beaufschlagen der inneren Oberfläche mit dem Beschichtungsgas zu gewährleisten.  
30



Zur Schaffung einer inerten Umgebung kann die Retorte eine Gaszufuhr- und eine Gasabfuhreinrichtung für ein inertes Gas, wie z.B. Ar, aufweisen, das zur Spülung der Vorrichtung zu- und wieder abgeleitet wird.

- 5 Insbesondere für längere Beschichtungszeiten, bei denen der anfänglich im Gemisch vorhandene pulverige Aktivator, wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , nicht ausreicht, kann der Behälter eine Zufuhrleitung für einen pulverigen oder insbesondere auch gasförmigen Aktivator aufweisen, durch die z.B. eine Mischung aus  $\text{HCl}$  und Ar geleitet werden kann, wodurch sich weiteres im wesentlichen  $\text{CrCl}$  umfassendes Beschichtungsgas bildet.

10

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit können eine Vielzahl von Vorrichtungen in der Retorte anordbar sein, um das gleichzeitige Beschichten mehrerer Bauteile zu ermöglichen. Zu diesem Zweck kann die Vorrichtung auch mehrere Auslässe am Boden aufweisen.

15

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

20

Fig. 1 schematisch eine Seitenansicht einer Vorrichtung, mit der sich ein Hohlraum eines Bauteils gasphasenchromieren lässt, und

Fig. 2 schematisch eine Seitenansicht eines alternativen Ausführungsbeispiels des Behälters der Vorrichtung aus Fig. 1.

25

Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung, mit der eine innere Oberfläche 3 eines Hohlraums 2 eines metallischen Bauteils 1 chromiert werden kann. Das metallische Bauteil 1 ist als Turbinenschaufel ausgebildet, die einen Hohlraum 2 mit einer inneren Oberfläche 3 aufweist. Das spätere Beschichtungsgas bildende Gemisch 4 aus Chrom-Granulat und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als pulverförmigem Aktivator ist in einem Behälter 5 der Vorrichtung eingebracht und füllt dort etwa die Hälfte des Volumens des Behälters 5, das z.B. etwa 8 - 10 l beträgt, aus, wie an der das Gemisch 4 darstellenden,

30

punktierten Linie zu erkennen ist. An einem Boden 6 des Behälters 5 ist ein Auslass 7 vorgesehen, durch welchen während des Gasphasenchromierens ein mit Pfeilen 8 angedeutetes Beschichtungsgas aus dem Behälter 5 abgeleitet wird. Zum gleichzeitigen Beschichten mehrerer

5

Das Gemisch 4 besteht zu etwa 99 Gew.-% aus Chrom-Granulat mit einer Partikelgröße zwischen 5 - 20 mm und zu etwa einem Gew.-% aus dem pulvrigen Aktivator. Die Vorrichtung wird in eine Retorte 14 eingesetzt und zur Schaffung einer inerten Umgebung mit 1000 l/h Ar gespült. Zwischen den Partikeln des Granulats sind Hohlräume vorhanden.

10

Die Turbinenschaufel 1 wird in einer (nicht dargestellten) Halteeinrichtung so positioniert, dass der Auslaß 7 des Behälters 5 im Bereich einer Öffnung 9 des Hohlraums 2 der Turbinenschaufel 1 angeordnet ist. Im Ausführungsbeispiel ist die Form des Auslasses 7 der Öffnung 9 zum Hohlraum 2 so angepasst, dass der Auslaß 7 in den Hohlraum 2 hineinragt und so ein optimales Durchströmen des Beschichtungsgases 8 durch den Hohlraum 2 bzw. Beaufschlagen der inneren Oberfläche 3 der Turbinenschaufel 1 mit dem Beschichtungsgas gewährleistet ist. Die Retorte 14 weist eine (nicht dargestellte) Heizung auf, mit der das Gemisch 4 im Behälter 5 auf eine Temperatur erwärmt wird, dass sich das im wesentlichen CrCl umfassende Beschichtungsgas 8 bildet.

15

20

25

Fig. 1 zeigt ferner eine Gaszufuhreinrichtung 10, mit der, wie anhand der Pfeile zu erkennen ist, ein Inertgas, wie Ar, zugeführt wird, mit dem die gesamte Vorrichtung zur Schaffung einer inerten Umgebung in der Retorte 14 gespült wird. Das Inertgas wird über eine Einrichtung 11, wie mit einem Pfeil angedeutet, kontinuierlich abgeführt.

30

Bei dem Verfahren zum Gasphasenchromieren wird das im Behälter 5 vorgesehene Gemisch 4 aus Chrom-Granulat und NH.Cl als Aktivator mit einer Heizung auf eine Temperatur von etwa 1200 °C erwärmt, so dass sich im wesentlichen gasförmiges CrCl umfassendes Beschichtungsgas bildet. Das Beschichtungsgas 8 hat eine größere Dichte bzw. Wichte als das umgebende Ar oder H<sub>2</sub> und durchströmt aufgrund der

Schwerkraftwirkung automatisch und kontinuierlich den Auslaß 7 am Boden 6 des Behälters 5, wird so zum Hohlraum 2 der Turbinenschaufel 1 geleitet und beaufschlagt dort dessen Oberfläche 2 unter Bildung einer chromhaltigen Diffusionsschicht, die in Fig. 1 mit einer punktierten Linie angedeutet ist.

5

Das beschriebene Verfahren läuft aufgrund des sich kontinuierlich bildenden und infolge der Schwerkraft durch den Auslaß 7 abwärts strömenden Beschichtungsgas 8 automatisch ab. Die Beschichtungstemperatur wird über einen in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke zu variierenden Zeitraum gehalten. In der vorliegenden Ausgestaltung des Verfahrens wird die Beschichtungstemperatur 10 h gehalten. Dabei wird eine chromhaltige Diffusionsschicht 12 mit einer Schichtdicke von 25 µm und einem Chromgehalt von 17 % ausgebildet.

10

Am Boden 6 des Behälters 5 kann sich flüssiges CrCl absetzen, das mit einer dicken, mit 13 bezeichneten Linie dargestellt ist.

15

Fig. 2 zeigt schematisch ein alternatives Ausführungsbeispiel der Vorrichtung, bei der lediglich ein modifizierter Behälter 5' dargestellt ist. Auch hier ist in dem Behälter 5' ein Gemisch 4 aus einem Chrom-Granulat und einem Aktivator, wie z.B. NH<sub>4</sub>Cl, eingebracht, wobei das Gemisch 4 z.B. aus etwa 99 Gew.-% Chrom-Granulat und etwa 1-Gew.-% NH<sub>4</sub>Cl besteht.

20

Die Modifikation des Behälters 5' besteht im trichterförmig ausgebildeten Boden 6', der zum in der Mitte des Trichters vorgesehenen Auslaß 7 abfällt. In gleicher Weise wie bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel durchströmt das mit dem Pfeil 8 angedeutete Beschichtungsgas nach Erwärmen des Gemisches 4 auf die Beschichtungstemperatur von etwa 1100 °C den Auslaß 7 und wird so zur Beaufschlagung der inneren Oberfläche des metallischen Bauteils in dessen Hohlraum geleitet. Aufgrund der trichterförmigen Ausbildung des Bodens 6' kann das gasförmige CrCl sowie das sich ggf. bildende flüssige CrCl durch den Auslaß 7 besser abgeleitet werden oder abströmen bzw. abfließen, ebenfalls in den Hohlraum und an dessen innere Oberfläche gelangen und die Bildung der chromhaltigen Diffusionsschicht unterstützen.

25

30

Zur gleichzeitigen Beschichtung mehrerer Bauteile 1 können die in Fig. 1 und Fig. 2 gezeigten Behälter 5 jeweils mehrere Auslässe 7 am Boden 6 aufweisen. Ebenso können zu diesem Zweck mehrere Vorrichtungen in einer Retorte 14 eingebaut sein.

Fig. 1

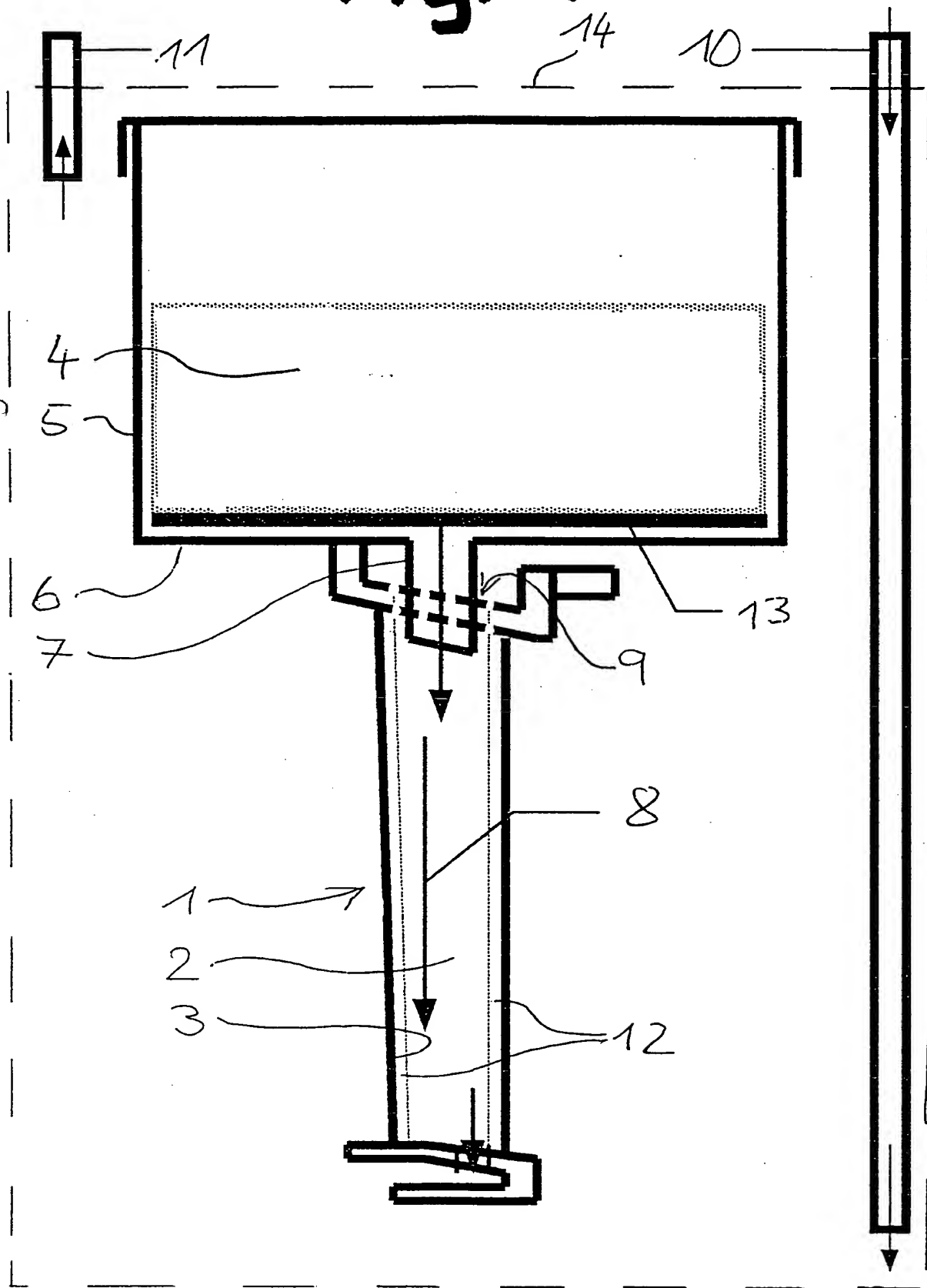
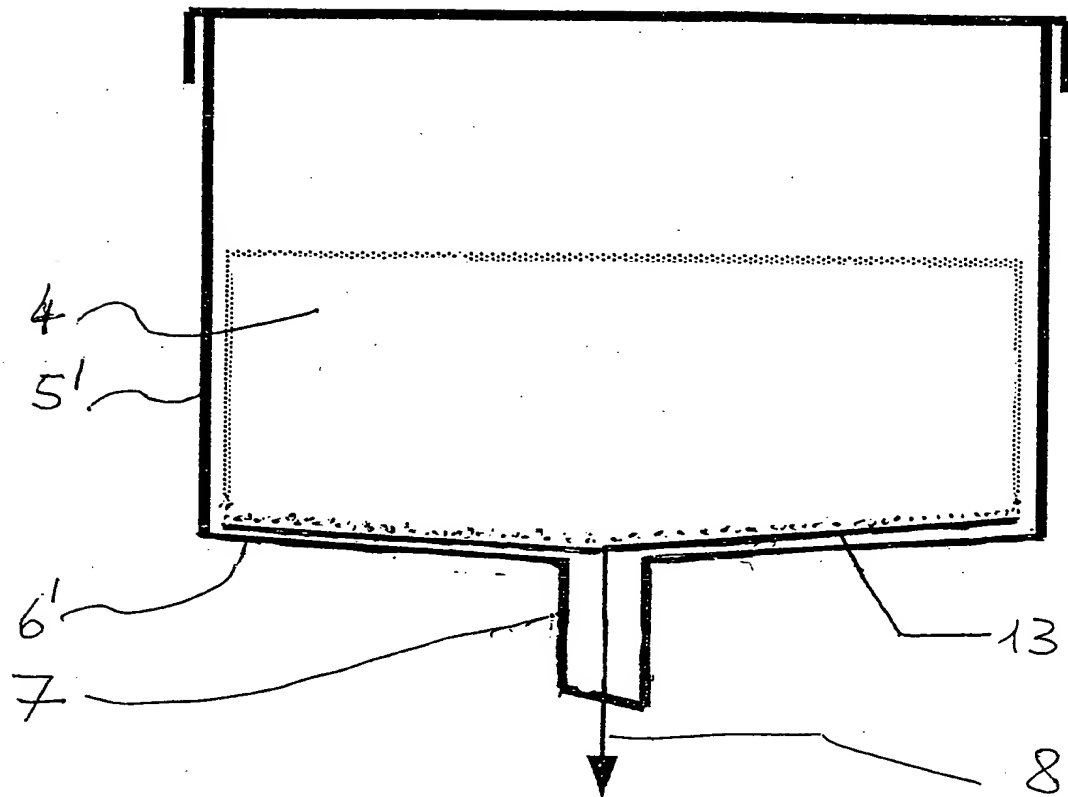


Fig. 2



## Zusammenfassung

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Chromieren einer inneren Oberfläche eines Bauteils, bei dem die zu beschichtende innere Oberfläche nicht mit einem das Beschichtungsgas bildenden Pulver in Kontakt gebracht wird, mit den Schritten: Bereit-  
5 stellen eines Gemisches (4) aus Chrom-Granulat und einem Aktivator, Erwärmen des Gemisches (4) auf eine Temperatur, dass sich ein im wesentlichen gasförmiges  $\text{CrCl}$  umfassendes Beschichtungsgas bildet, Ableiten des Beschichtungsgases und Beauf-  
10 schlagen der inneren Oberfläche (3) des Bauteils (1) mit dem Beschichtungsgas unter Bildung einer chromhaltigen Diffusionsschicht (Fig. 1).

**Fig. 1**

